

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-73511

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 3 月 17 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/26	5 3 1	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-216335	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 8 月 31 日	(72) 発明者	植松 卓也 神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 光記録媒体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 透明基板上に少なくとも光吸収層、光反射層、紫外線硬化性樹脂からなる中間層、及び紫外線硬化性樹脂からなる保護層を順次積層してなる光記録媒体において、中間層を形成する際に紫外線照射による紫外線硬化性樹脂の重合性官能基の反応度を 0 . 8 5 以下に制御して形成し、引き続いて保護層を積層した後、該中間層と該保護層を同時に紫外線照射硬化させることを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【効果】 保護層を多層化する場合においても使用可能となる紫外線硬化性樹脂の選択の幅が広がり、保護層側の層間密着性や耐スクラッチ性を高めた高信頼性光記録媒体を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に少なくとも光吸収層、光反射層、紫外線硬化性樹脂からなる中間層、及び紫外線硬化性樹脂からなる保護層を順次積層してなる光記録媒体において、中間層を形成する際に紫外線照射による紫外線硬化性樹脂の重合性官能基の反応度を0.85以下に制御して形成し、引き続いて保護層を積層した後、該中間層と該保護層を同時に紫外線照射硬化させることを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光記録媒体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光ディスクは従来の記録媒体と比べて記録容量が大きく、ランダムアクセスも可能なことから、オーディオソフト、コンピュータソフト、ゲームソフト、電子出版用などの再生専用の媒体として広く用いられている。また、種々の記録原理に基づいた有機記録層や無機記録層を備えた追記型や書換型の記録可能光ディスクが開発され一部は実用化に至っている。

【0003】その中のひとつに記録可能コンパクトディスク(CD-WO)がある。CD-WOは、追記記録が可能であると共に、再生専用コンパクトディスクと同等の反射率を示すため、記録後に再生専用コンパクトディスクプレイヤー、ドライブで再生可能であるという特徴を持つ。通常、CD-WOは、透明基板上に光吸収層、金属からなる光反射層、紫外線硬化性樹脂からなる保護層、さらに必要に応じてレーベル印刷層を順次設けることにより作製される。また、使用に際しては、保護層やレーベル印刷層上に記録情報の内容をペンなど記載することができるものも多く市販されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】既に実用化・市販されているCD-WOは、フロッピーディスクや光磁気ディスクなどの記録メディアと違い、ディスク自体はカートリッジに収納されていない。そのため、ディスクの取扱いに際して、常にスクラッチによる記録データ損失の危険がある。また、前述したように保護層側の面へペンなどで書き込みを行うと、各層の傷、変形及び剥離につながるケースが多く、プリピット、グルーブ、記録ピットが損なわれるため多数のエラーの発生やサーボ外れなどを引き起こして、データ再生不能になりかねない。特に、記録可能コンパクトディスクの使用においては、使用者のオリジナルデータを記録することが多く、こうした原因によるデータ損失は深刻な問題である。

【0005】このため、使用環境で起こり得るスクラッチに対して、十分な耐久性を有する記録可能コンパクトディスクの作製が望まれている。例えば、特開平1-176343号には、従来の保護層を多層化することによ

り耐衝撃性を向上させようとする試みが提案されているが、多層化した保護層間の密着性が不十分となり剥離を起こすケースが多い。また、特開平2-87343号には、光反射層と保護層の間に中間層として両方の層と密着性のよい材質からなる層を設けることが提案されているが、材質の選択に大きな制約が生じてしまう点に問題があった。

【0006】本発明は、上記従来の問題点を解決し、保護層を多層化する場合においても使用可能となる紫外線硬化性樹脂の選択の幅を広くする、保護層側の層間密着性や耐スクラッチ性を高めた高信頼性光記録媒体を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】前述したように、ディスクの保護層の多層化は耐スクラッチ性を高める反面、テープ剥離強度が弱くなりやすく、一旦ディスクの一部に傷や剥離が発生した場合は保護機能が大幅に低下してしまう。そこで、本発明者は、上述した問題を克服するために、紫外線硬化性樹脂からなる中間層及び保護層の紫外線硬化条件について鋭意検討を行った結果、中間層を完全に反応させて形成した後ではなく、中間層の反応度Pを0.85以下に抑えた状態で保護層をコートして両層間分子の相溶を進めた後、さらに紫外線照射して架橋反応を行うことにより層間密着性が向上されることを見出し、本発明に至った。

【0008】即ち、本発明の要旨は、透明基板上に少なくとも光吸収層、光反射層、紫外線硬化性樹脂からなる中間層、及び紫外線硬化性樹脂からなる保護層を順次積層してなる光記録媒体において、中間層を形成する際に紫外線照射による紫外線硬化性樹脂の重合性官能基の反応度を0.85以下に制御して形成し、引き続いて保護層を積層した後、該中間層と該保護層を同時に紫外線照射硬化させることを特徴とする光記録媒体の製造方法に存する。

【0009】

【発明の詳細な記述】以下に、本発明の光記録媒体の製造方法を詳細に説明する。本発明に用いられる透明基板の材質としては、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、非晶性ポリオレフィンなどのプラスチックが挙げられる。これらの透明基板は、通常、厚み1.2mmでスパイラル状に案内溝を形成したものが用いられる。

【0010】光吸収層を形成する材質としては、有機色素を用いることができ、例えば、シアニン系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン系色素、アントラキノン系色素、含金属アゾ色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、分子間型電荷移動色素などが好適に用いられる。これらの色素は、それぞれ単独あるいは混合して、さらには必要に応じて劣化防止剤、バイン

ダーなどを添加した形で用いてもよい。このような有機色素を含有する光吸収層の形成法としては、有機色素などを有機溶媒に溶解して前記透明基板上にスピンコートする方法が好ましく用いられるが、フタロシアニン系色素のように昇華性を有する色素については蒸着法を用いることもできる。

【0011】また、光吸収層として、無機系薄膜であるGeSbTe、TeSeなどのカルコゲナイド系合金薄膜及びTbFeCoなどの希土類-遷移金属合金薄膜を使用することもできる。光吸収層の膜厚は、通常100Å〜5μm、好ましくは700Å〜3μm程度とするのが好適である。光吸収層は、透明基板の両面に設けてもよいし、片面に設けてもよい。

【0012】光反射層としては、使用するレーザー光に対して高反射率を有する材質より形成され、好適には、金、銀、銅、アルミニウムなどの金属あるいは合金が用いられる。光反射層は、スパッタリング法、真空蒸着法などにより形成され、50〜200nmの膜厚の薄膜とするのが好適である。また、基板、光吸収層及び光反射層の間には、必要に応じて誘電体層や有機高分子層などを設けてもよい。

【0013】中間層及び保護層の材質としては、紫外線硬化性樹脂を用いるが、アクリル系紫外線硬化性樹脂、特に無溶媒のアクリル系紫外線硬化性樹脂を用いるのが好適である。中間層及び保護層は、スピンコート法、スクリーン印刷などの手法でコートした後、適量の紫外線を照射して硬化させる。

【0014】本発明においては、中間層形成時の紫外線硬化性樹脂の反応度Pを0.85以下、より好ましくは0.50≤P≤0.85に制御して、引続き保護層の形成を行う。これにより、両層材質の密着性に制限されない材質の選択を行うことができる。ここで、反応度Pは、紫外線硬化性樹脂中の重合性官能基の重合前の数をN₀、重合が進行したある時点での未反応の重合性官能基の数をNとしたとき、 $P = (N_0 - N) / N_0$ で表される値である。通常、N₀、Nの測定は反射赤外分光法を用い、中間層の赤外吸収スペクトルの中で、硬化の前後で吸光度の変化しない吸収バンド成分を選んで基準としたときの重合性官能基の吸光度の比率が未反応重合性官能基数に比例することから行うことができる。なお、中間層形成時の反応度Pは0.85以下であることが必要であるが、Pがあまりに小さい場合には保護層形成後に外観不良を起こす原因となることがあるため、使用す*

*る紫外線硬化性樹脂の粘度によってPの設定を調整することが好ましい。

【0015】通常、中間層の厚さは0.1〜10μm、保護層の厚さは2〜20μmが好ましい。さらに本発明の手法は、紫外線硬化性樹脂を積層して形成する部分であれば実施可能であり、例えば、保護層の上にロゴマークなどのレーベル印刷を施す際、レーベル印刷前の保護層の反応度Pを0.85以下に制御し、続けて紫外線硬化性インキによるレーベル印刷工程を行うことにより、レーベル印刷部の密着性が良好となり、剥離しなくなる。

【0016】上記のようにして得られた光記録媒体への記録は、通常、基体の両面又は片面に設けた光吸収層に1μm程度に集束したレーザー光、好ましくは、半導体レーザーの光を照射することにより行なう。レーザー光の照射された部分には、レーザー光エネルギーの吸収による、分解、蒸発、熔融等の記録層の熱的変形が起こる。

【0017】記録された情報の再生は、レーザー光により、熱的変形が起きている部分と起きている部分の反射率の差を読み取ることにより行なう。使用されるレーザー光としては、N₂、He-Cd、Ar、He-Ne、ルビー、半導体、色素レーザー等が挙げられるが、特に、軽量性、取扱いの容易さ、コンパクト性等の点から半導体レーザーが好適である。

【0018】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

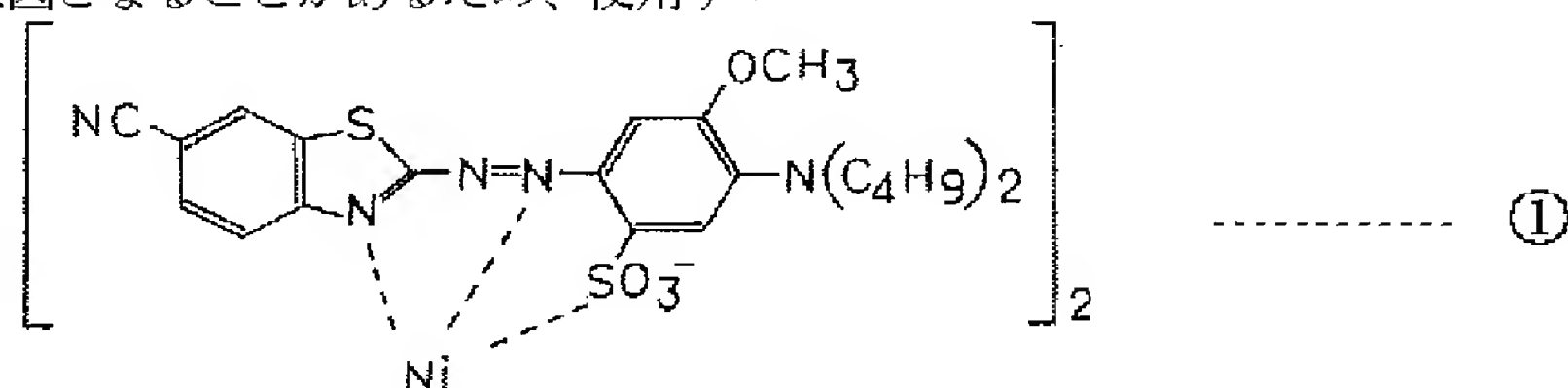
実施例1

透明基板として、記録可能コンパクトディスク用に周期的に蛇行させたトラッキング溝を設けた直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用いた。

【0019】光吸収層は、下記構造式①で示される含金属アゾ色素を2.5重量%（対溶媒重量）でメチルセルソルブに溶解して、汙過した後、前記基板上にスピンコート法により成膜した。色素溶液塗布後、溶媒を完全に蒸発させるために80℃のオーブン中で10分間乾燥を行った。光吸収層の膜厚は、反射率が高くなるように選んで、120nmとした。

【0020】

【化1】



【0021】光反射層として、厚さ100nmの金膜 ※50※を、アルゴンガス中でのDCマグネトロンスパッタ法に

5

より形成した。中間層はアクリル系紫外線硬化性樹脂SD-318（大日本インキ化学（株）製）をスピンコート法により $3\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、紫外線照射装置で高圧水銀ランプによる紫外線を $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射して硬化させて形成した。ここで、FT-IR分光装置を用いた顕微反射法により、中間層の紫外線照射前後のビニル基（ 1410cm^{-1} ）の吸光度変化を測定し、反応度Pを算出したところ0.85であった。

【0022】さらに、保護層として、アクリル系紫外線硬化性樹脂HOD-1011（日本化薬（株）製）をスピンコート法により $5\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、紫外線照射装置で高圧水銀ランプによる紫外線を $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射して硬化させて形成した。得られた記録可能コンパクトディスクに対して、表面性測定機（TYPE-HEIDON-14型）で先端R寸法 0.050mm Rの引掻き針を用い、針荷重 80g 、引掻き針移動速度 $30\text{mm}/\text{sec}$ の条件で、保護層に引掻き傷をつけた後に、Scotchメンディングテープ（住友3M（株）製）を用いて引掻いた部分のテープ剥離試験を行ったところ、いずれの層の間にも剥離は発生しなかった。結果を表-1に示した。

【0023】実施例2

中間層形成時の紫外線照射量を $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ としたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。実施例1と同様にして中間層の反応度Pを算出したところ0.81であった。得られた記録可能コンパクトディスクについて、実施例1と同様の試験を行ったところ、いずれの層の間にも剥離は発生しなかった。結果を表-1に示した。

【0024】実施例3

中間層形成時の紫外線照射量を $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ としたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。実施例1と同様にして中間層の反応度Pを算出したところ0.73であった。得られた記録可能コンパクトディスクについて、実施例1と同様の試験を行ったところ、いずれの層の間にも剥離は発生しなかった。結果を表-1に示した。

【0025】実施例4

保護層として、紫外線硬化性スクリーンインキFD237リオトーン（東洋インキ製造（株））を $8\mu\text{m}$ の厚さみにスクリーン印刷して塗布したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様の試験を行ったところ、いずれの層の間にも剥離は発生しな

6

った。結果を表-1に示した。

【0026】比較例1

中間層形成時の紫外線照射量を $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ としたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。実施例1と同様にして中間層の反応度Pを算出したところ0.92であった。得られた記録可能コンパクトディスクについて、実施例1と同様の試験を行ったところ、中間層と保護層の間に剥離が発生した。結果を表-1に示した。

10 【0027】比較例2

中間層形成時の紫外線照射量を $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ としたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。実施例1と同様にして中間層の反応度Pを算出したところ0.89であった。得られた記録可能コンパクトディスクについて、実施例1と同様の試験を行ったところ、中間層と保護層の間に剥離が発生した。結果を表-1に示した。

【0028】比較例3

20 中間層形成時の紫外線照射量を $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ としたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。実施例1と同様にして中間層の反応度Pを算出したところ0.88であった。得られた記録可能コンパクトディスクについて、実施例1と同様の試験を行ったところ、中間層と保護層の間に剥離が発生した。結果を表-1に示した。

【0029】比較例4

30 中間層形成時の紫外線照射量を $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ としたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。実施例1と同様にして中間層の反応度Pを算出したところ0.86であった。得られた記録可能コンパクトディスクについて、実施例1と同様の試験を行ったところ、中間層と保護層の間に剥離が発生した。結果を表-1に示した。

【0030】比較例5

40 保護層として、紫外線硬化性スクリーンインキFD237リオトーン（東洋インキ製造（株））を $8\mu\text{m}$ の厚さにスクリーン印刷して塗布したこと以外は、比較例4と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様の試験を行ったところ、中間層と保護層の間に剥離が発生した。結果を表-1に示した。

【0031】

【表1】

表一 1 中間層の反応度 P とテープ剥離試験結果

	中間層形成段階 での反応度 P	テープ剥離 試験結果	総合判定*
実施例 1	0.85	剥離しなかった	○
実施例 2	0.81	剥離しなかった	○
実施例 3	0.73	剥離しなかった	○
実施例 4	0.85	剥離しなかった	○
比較例 1	0.92	剥離した	×
比較例 2	0.89	剥離した	×
比較例 3	0.88	剥離した	×
比較例 4	0.86	剥離した	×
比較例 5	0.86	剥離した	×

*) ○は良好、×は不良を表す。

【 0 0 3 2 】表一 1 より次のことが明らかである。中間層を形成した時の反応度 P を $P > 0.85$ とした比較例 1 ～比較例 4 ではスクラッチ後のテープ剥離試験で、中間層と保護層の間に剥離が起こっている。これに対し、 $P \leq 0.85$ とした実施例 1 ～実施例 3 では、剥離の発生は無く、密着性に優れた高信頼性ディスクが得ら*

* れている。

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】本発明の光記録媒体の製造方法によれば、保護層を多層化する場合においても使用可能となる紫外線硬化性樹脂の選択の幅が広がり、保護層側の層間密着性や耐スクラッチ性を高めた高信頼性光記録媒体を提供することができるため、非常に有用である。